

Bioelettrodi

Elettrodi e principi di elettrochimica

Caratteristiche dei segnali biologici

- I segnali elettrici di origine biologica rappresentano variabili biomediche che necessitano di particolari strumentazioni di tipo elettronico
- Sistemi biologici: conducibilità è dovuta agli ioni
- Dispositivi principali
 - Diagnostici EMG, ECG, EEG
 - Terapeutici (stimolazione): Pacemaker, Defibrillatori, Stimolatori muscolari, Stimolatori nervosi (FES)

Principi di elettrochimica

- **Elettrolita** sostanze che in soluzione subiscono la **dissociazione elettrolitica**.
 - La dissociazione elettrolitica è la suddivisione in ioni delle molecole di alcune sostanze (elettroliti) quando sono in soluzione
- Il termine elettrolita si riferisce alla capacità di condurre la corrente elettrica grazie all'intervento di ioni, caratteristica peculiare di queste specie chimiche.
- Un elettrolita costituisce quindi quello che viene definito conduttore ionico
 - La conduzione non è legata al libero scorrimento di elettroni entro una struttura cristallina bensì sono gli ioni a farsi carico di "trasportare" la corrente elettrica.
 - I bio-potenziali sono caratterizzati esclusivamente da fenomeni di conduzione ionica: **i potenziali bioelettrici rappresentano il risultato dell'attività elettrochimica di cellule "eccitabili", principalmente cellule muscolari (cardiache o muscolo scheletrico) e nervose (neuroni e recettori)**
 - Il trasporto di corrente è governato dalla densità, dal tipo, dalla carica e dalla mobilità degli ioni presenti: non sono presenti elettroni liberi (a differenza dei conduttori metallici)

Principi di elettrochimica

- In base alla loro capacità di dissociarsi, gli elettroliti vengono suddivisi in **deboli e forti**.
 - Elettroliti deboli: si dissociano parzialmente ed in dipendenza dalla temperatura (e.g. acido acetico CH_3COOH).
 - Elettroliti forti: Si dissociano completamente. La variazione di conducibilità non può essere spiegata esclusivamente con la diluizione (e.g. cloruro di potassio KCl).
- Il coefficiente di **attività ionica (a)** indica la concentrazione effettiva di una specie che può prendere parte ad una reazione in fase liquida.
 - Essendo gli ioni specie chimiche elettricamente cariche, in soluzione si verificano interazioni elettrostatiche di Coulomb o di Van der Waals e accade quindi che una certa quantità di ioni resta schermata elettricamente dal solvente e non può prendere parte a processi chimico (es. una reazione) o chimico-fisico (es. conduzione di corrente).

$$a = \gamma C \text{ [mol/l]}$$

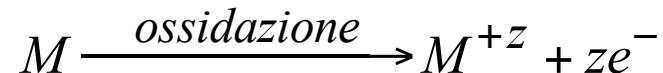
C è la concentrazione e γ il *coefficiente di attività*.

Per soluzioni infinitamente diluite $\gamma = 1$.

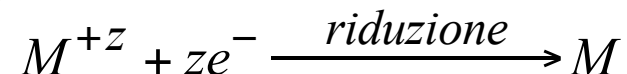
Semicella Elettrochimica

- Elettrodi metallici immersi in una soluzione che contiene ioni dello stesso metallo. Avvengono due tipi di reazione

1. Gli atomi del metallo passano in soluzione sottoforma di ioni positivi, sulla superficie del metallo, in contatto con la soluzione, si forma un accumulo di cariche negative



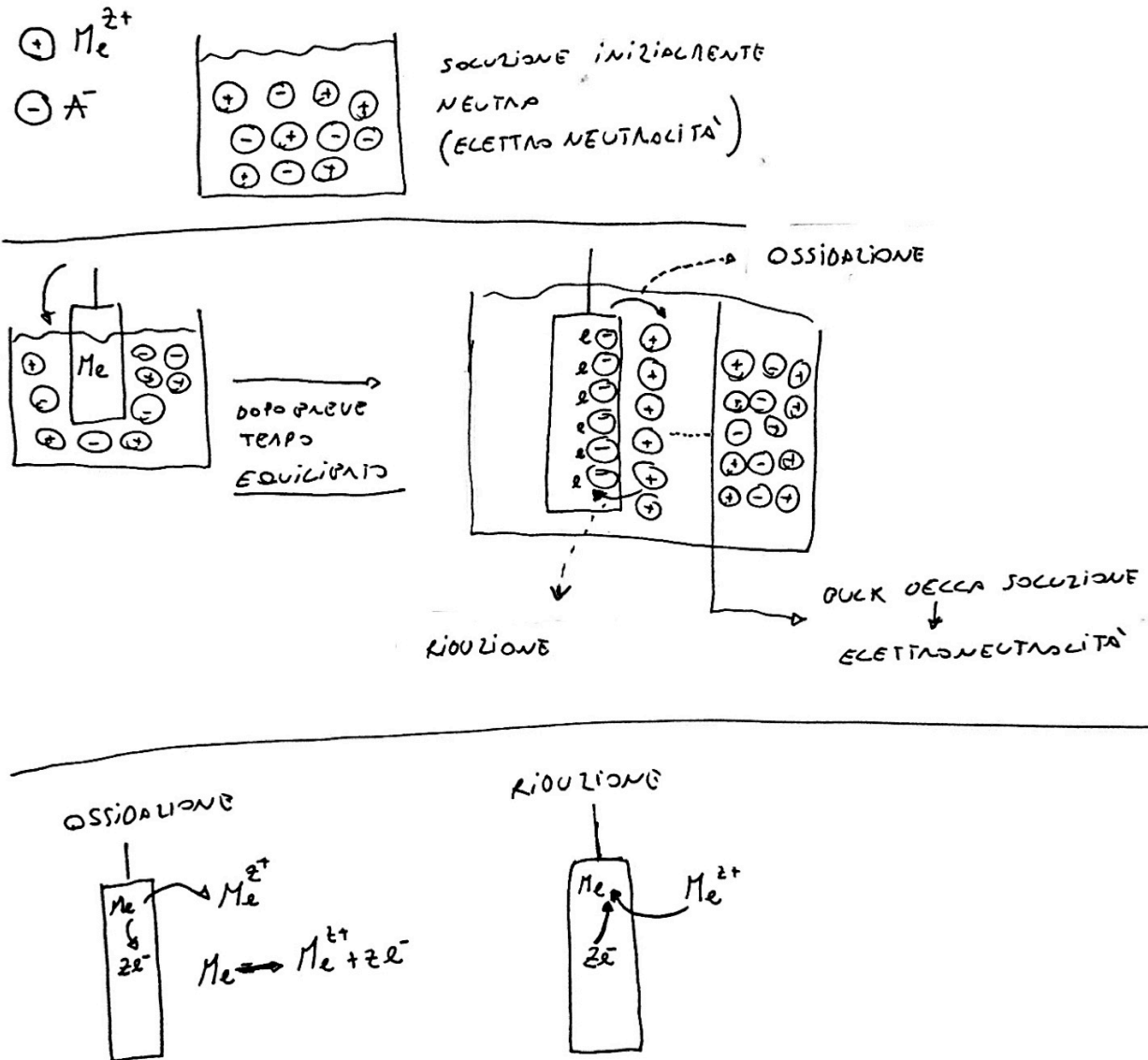
2. I cationi della soluzione si depositano sulla fase metallica combinandosi con la carica negativa superficiale.



- Si raggiunge (velocemente) una condizione di equilibrio dove la velocità con cui metallo perde cationi che passano in soluzione è uguale a quella con cui gli ioni del metallo in soluzione si depositano sull'elettrodo (legandosi alle cariche elettriche negative accumulate sulla superficie del metallo).

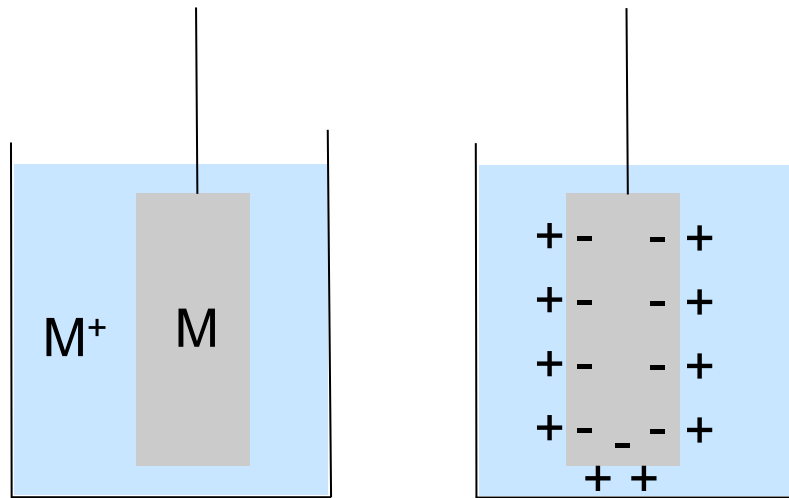


Semicella elettrochimica



Doppio strato di carica

- La lamina metallica si carica (-) in quanto trattiene gli elettroni, mentre la soluzione attorno si carica (+). Si è così formato un doppio strato elettrico cioè una separazione di carica all'interfaccia metallo-soluzione, che comporta una differenza di potenziale tra le due fasi a contatto.



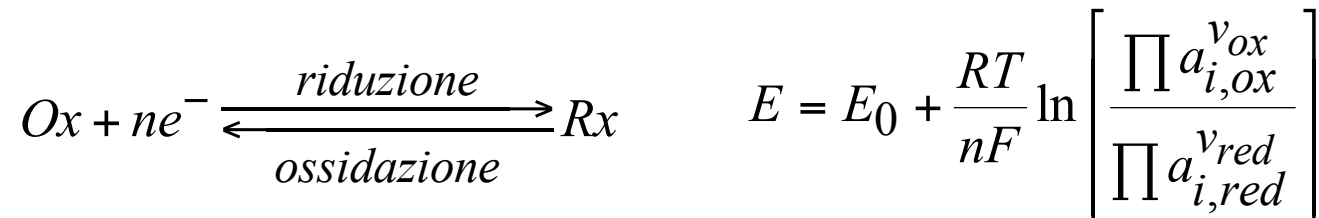
Doppio strato

Un sistema di questo genere è detto **semicella** o **elettrodo** e la d.d.p. (differenza di potenziale) all'**interfaccia metallo-soluzione** viene detta semplicemente **potenziale di elettrodo** o **potenziale di semicella**.

Semicella Elettrochimica

▪ Equazione di Nernst

- In elettrochimica, l'equazione di Nernst esprime il potenziale di riduzione (E) all'**equilibrio**, relativamente al potenziale di riduzione standard (E_0), di un elettrodo (semicella elettrochimica). In altre parole serve per calcolare il potenziale dell'elettrodo in condizioni diverse da quelle standard.



R è la costante universale dei gas, uguale a $8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T è la temperatura assoluta in K

$a_{i,red}$ è l'attività chimica della specie i-esima **in forma ridotta**, ovvero a destra della freccia nella semi-reazione di riduzione

$a_{i,ox}$ è l'attività chimica della specie i-esima **in forma ossidata**, ovvero a sinistra della freccia nella semi-reazione di riduzione

v_{red} e v_{ox} sono i loro coefficienti stechiometrici

n è il numero di elettroni trasferiti nella semireazione

F è la costante di Faraday, uguale a $96485,309 \text{ C mol}^{-1}$.

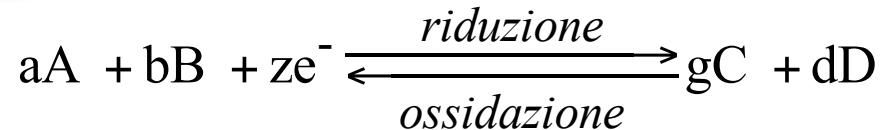
Ossidazione: descrive la perdita di elettroni da una molecola, atomo o ione e quindi aumenta il suo numero di ossidazione.

Riduzione: descrive l'acquisizione di elettroni da una molecola, atomo o ione e quindi diminuisce il suo numero di ossidazione.

← Redox

Semicella Elettrochimica

Per una reazione di semicella del tipo

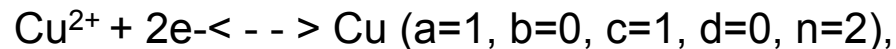


il potenziale è descritto dall'equazione di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d} \right)$$

E^0 potenziale standard dell'elettrodo
 a attività.
A 25°C, la quantità RT/F è pari a **0.0256 V**.

Per un elettrodo di rame immerso in una soluzione dei suoi ioni, si ha:



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{\text{Cu}^{2+}} \right) \quad E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34V$$

NB: il rame in quanto solido puro viene considerato con attività unitaria

Semicella Elettrochimica

- E^0 : Potenziale standard dell'elettrodo (potenziale standard di riduzione) è una grandezza di fondamentale importanza in elettrochimica. Rappresenta il potenziale assunto dall'elettrodo in esame, in condizioni di temperatura e pressione standard (25 °C e 1 atm), con attività unitaria delle specie redox, riferito all'elettrodo standard a idrogeno.
 - Dai potenziali standard di riduzione (tabulati), tramite l'equazione di Nernst è possibile risalire al potenziale di cella all'equilibrio, da cui si ottiene il valore del potenziale di cella.

L'equazione di Nernst permette di risalire al potenziale di elettrodo **all'equilibrio** in condizioni non standard.

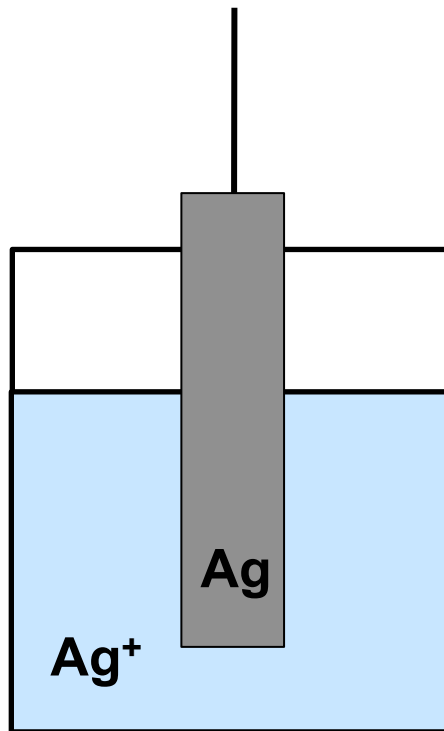
Per **equilibrio elettrochimico** si intende la condizione di equilibrio della reazione redox di partenza: **la corrente netta che attraversa l'elettrodo è nulla**

Il potenziale di elettrodo non è una quantità misurabile. Per misurarlo servirebbe un secondo elettrodo per il quale avrei comunque la formazione di un secondo doppio strato e la conseguente generazione di un secondo potenziale di elettrodo (solo conoscendo il potenziale del secondo elettrodo, potrei ricavare dalla misura, quello del primo). Nella relazione di NERNST ci riferiamo, per il potenziale standard, ad un elettrodo di riferimento (di idrogeno) con potenziale nullo in condizioni standard (per convenzione). I potenziali standard sono tabulati relativamente all'elettrodo di riferimento

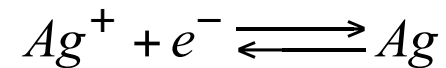
Elettrodi

- Elettrodo di **prima specie**

- Metallo immerso in una soluzione di un suo sale (esempio elettrodo Ag/Ag⁺)



Reazione elettrodica di riduzione



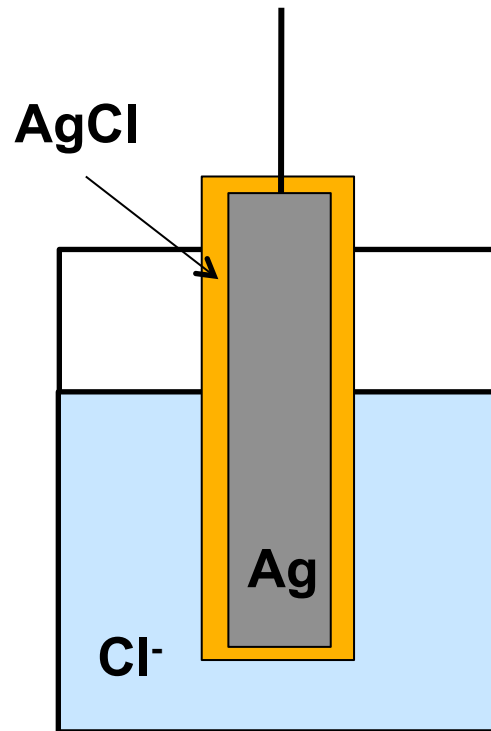
Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln(a_{Ag^+}) \approx V_0 + 0.0256 \ln([Ag^+])$$

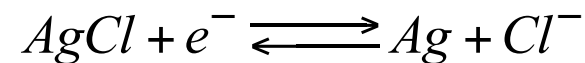
Elettrodi

▪ Elettrodo di **seconda specie**

- Metallo ricoperto da un sale poco solubile del metallo, immerso in una soluzione di anioni del sale (Ag/AgCl/Cl⁻)



Reazione elettrodica di riduzione



Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl^-}}\right) = V_0 - 0.0256 \ln(a_{Cl^-}) \approx \\ \approx V_0 - 0.0256 \ln([Cl^-])$$

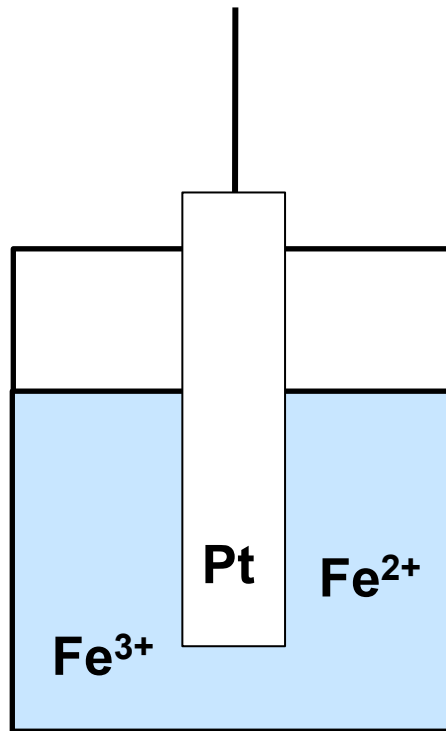
$$a_{AgCl} = 1 \quad \text{Solido cristallino}$$

$$a_{Ag} = 1 \quad \text{Metallo}$$

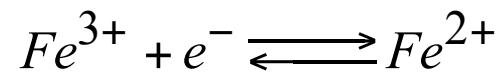
Elettrodi

- Elettrodo di **terza specie**

- Metallo inerte (e.g. platino, oro) immerso in una soluzione contenente una specie chimica in due diversi stati di ossidazione (forma ossidata e ridotta) (Ag



Reazione elettrodica di riduzione



Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) \approx V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

Bioelettrodi

- Assimilabili in tutto e per tutto a semicelle elettrochimiche

Interfaccia

